

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-125599

(43)Date of publication of application : 28.05.1988

(51)Int.Cl.

C10M173/00  
C10M109/02  
//(C10M173/00  
C10M109/02  
C10M105:18 )  
(C10M109/02  
C10M107:28  
C10M103:06  
C10M105:58  
C10M105:68 )  
C10N 10:02  
C10N 10:04  
C10N 20:04  
C10N 30:06  
C10N 30:12  
C10N 40:08  
C10N 40:20  
C10N 40:24

(21)Application number : 61-271883

(71)Applicant : IDEMITSU KOSAN CO LTD

(22)Date of filing : 17.11.1986

(72)Inventor : KANAMORI HIDEO

## (54) HYDROUS LUBRICANT

## (57)Abstract:

PURPOSE: To improve wear and abrasion resistance and corrosion resistance, by using as a lubricant a reaction product of a copolymer pred. by polymn. of an  $\alpha$ -olefin, a vinyl compd. and maleic acid or a derivative thereof in particular proportions with a basic compd.

CONSTITUTION: A hydrous lubricant comprising a reaction product of a copolymer having a number-average MW of 500W400,000 prepd. by copolymn. of an  $\alpha$ -olefin (A), a vinyl compd. (B) and maleic acid or a derivative thereof (C) in molar proportions of A:B:C of 1:0.01W4:0.1W20 with a basic compd. (D). When an alkylene glycol (E) is added to the reaction product, the gelation preventive performance of the hydrous lubricant is improved. The basic compd. is generally employed in an amt. of about 0.5W2 equivalents relative to the maleic acid or derivative thereof of the copolymer. It is pref. that the aforesaid reaction product be diluted with water 200-fold or less for practical use.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(5)

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-125599

⑤ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和63年(1988)5月28日

C 10 M 173/00  
109/02

7921-4H

※

審査請求 未請求 発明の数 2 (全6頁)

⑭ 発明の名称 含水潤滑剤

⑯ 特 願 昭61-271883

⑰ 出 願 昭61(1986)11月17日

⑱ 発 明 者 金 森 英 夫 千葉県市原市青葉台2丁目6番1号

⑲ 出 願 人 出光興産株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

⑳ 代 理 人 弁理士 久保田 藤郎

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

含水潤滑剤

2. 特許請求の範囲

(1) (A)  $\alpha$ -オレフィン、(B) ビニル系化合物および (C) マレイン酸またはその誘導体類を、

(A) : (B) : (C) = 1 : 0.01 ~ 4 : 0.1 ~ 20

(モル比) の割合で共重合させてなる数平均分子量500 ~ 400,000の共重合体と、(D) 塩基性化合物との反応生成物を含有する含水潤滑剤。

(2) 共重合体中のマレイン酸またはその誘導体類に対し、塩基性化合物を0.5 ~ 2倍当量の割合で用いてなる特許請求の範囲第1項記載の含水潤滑剤。

(3) (A)  $\alpha$ -オレフィン、(B) ビニル系化合物および (C) マレイン酸またはその誘導体類を、

(A) : (B) : (C) = 1 : 0.01 ~ 4 : 0.1 ~ 20

(モル比) の割合で共重合させてなる数平均分子量500 ~ 400,000の共重合体と、(D) 塩基性化合物との反応生成物および (E) アルキレングリ

コールを含有する含水潤滑剤。

(4) 共重合体中のマレイン酸またはその誘導体類に対し、塩基性化合物を0.5 ~ 2倍当量の割合で用いてなる特許請求の範囲第3項記載の含水潤滑剤。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は含水潤滑剤に関し、詳しくは腐食防止能が高く、耐摩耗性にすぐれた含水潤滑剤に関する。この含水潤滑剤は油圧作動液、圧延・絞り等の金属加工液、熱処理液などとして有効に利用することができる。

〔従来の技術および発明が解決しようとする問題点〕

従来、含水潤滑剤としては潤滑剤の粘度を高めて潤滑性能を向上させる目的でポリビニルアルコール、ポリアルキレングリコール等の高分子化合物を配合した潤滑剤が用いられている。

しかしながら、この潤滑剤は①耐摩耗性が不十分である、②潤滑剤のpHが低く、耐腐食性が

不十分であるなどの欠点があった。

本発明の第1はこれら従来の欠点の解消された含水潤滑剤を提供することを目的とするものである。

さらに本発明の第2においては、これらとともにさらにゲル化防止効果にすぐれた含水潤滑剤を提供することを目的とするものである。

#### 〔問題点を解決するための手段〕

すなわち本発明は第1に (A)  $\alpha$ -オレフィン、(B) ビニル系化合物および (C) マレイン酸またはその誘導体類を、(A) : (B) : (C) = 1 : 0.01 ~ 4 : 0.1 ~ 20 (モル比) の割合で共重合させる数平均分子量500 ~ 400,000の共重合体と、(D) 塩基性化合物との反応生成物を含有する含水潤滑剤を提供するものである。

さらに本発明は第2に (A)  $\alpha$ -オレフィン、(B) ビニル系化合物および (C) マレイン酸またはその誘導体類を、(A) : (B) : (C) = 1 : 0.01 ~ 4 : 0.1 ~ 20 (モル比) の割合で共重合させる数平均分子量500 ~ 400,000の共重合体と、

を混合して用いることができる。

次に本発明における共重合体中の (B) 成分はビニル系化合物である。ビニル系化合物としては (C) 成分であるマレイン酸もしくはその無水物と共重合しうる化合物であれば特に制限はなく様々なものを用いることができる。具体的にはスチレン、塩化ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、アクリロニトリルなどのほか、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテルなどのアルキルビニルエーテルやアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸オクチルなどのアクリル酸エステル類などを例示することができる。(B) 成分としてはこれらビニル系化合物を単独または2種以上を混合して用いることができる。ビニル系化合物としては特にスチレンが好ましい。

さらに本発明における共重合体中の (C) 成分はマレイン酸誘導体類である。マレイン酸誘導体類としてはマレイン酸、無水マレイン酸またはこれ

(D) 塩基性化合物との反応生成物および (E) アルキレングリコールを含有する含水潤滑剤を提供するものである。

本発明における共重合体中の (A) 成分は $\alpha$ -オレフィンである。ここで $\alpha$ -オレフィンとしては特に制限はなく様々なものを用いることができる。 $\alpha$ -オレフィンとしては直鎖状であると分岐状であるとを問わないが、炭素数2 ~ 12、特に炭素数2 ~ 8のものが好ましい。具体的には、エチレン、プロピレン、*n*-ブチレン、イソブチレン、*n*-ペンテン、イソペンテン、2-メチル-1-ブテン、*n*-ヘキセン、2-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、2-エチル-1-ブテン、1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン、2,3-ジメチルブタジエン、2,5-ヘプタジエン、1,3-オクタジエン、シクロヘキセンなどを例示することができる。これらの中でも入手容易性の点より特にイソブチレンが好ましい。上記 $\alpha$ -オレフィンとしては単独または2種以上

らのハロゲンもしくはアルキル置換誘導体、またこれらのエステルで、アルキル基の炭素数が1 ~ 18であるマレイン酸誘導体モノアルキルエステルあるいはジアルキルエステルなどが好ましい。

(C) 成分としてはこれらマレイン酸誘導体類を単独または2種以上を混合して用いることができる。マレイン酸誘導体類としては特に無水マレイン酸が好ましい。

かかる3元系共重合体において、各共重合成分の構成比は、(A)  $\alpha$ -オレフィン1モルに対して、(B) ビニル系化合物を0.01 ~ 4モル、(C) レイン酸またはその誘導体類を0.1 ~ 20モル、好ましくは(A) 成分1モルに対して、(B) 成分を0.1 ~ 2モル、(C) 成分を0.5 ~ 3モルとする。ここで(B) 成分が0.1モル未満であると含水潤滑剤のpHが高くなりすぎ、一方2モルを超えると反応生成物の水溶性が低下するため好ましくない。また(C) 成分が0.5モル未満であると反応生成物の水溶性が低下し、一方3モルを超えると含水潤滑剤のpHが高くなりすぎるため好まし

くない。

かかる3元共重合体の数平均分子量は500～400,000、好ましくは5,000～200,000である。ここで3元共重合体の数平均分子量が500未満であると熱安定性に欠けたものとなるため好ましくない。一方、400,000を超えると熱拡散にムラが生じ易いため好ましくない。

本発明の含水潤滑剤はこのような3元共重合体と、(D)塩基性化合物との反応生成物である。

ここで塩基性化合物としては水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウムなどのアルカリ金属水酸化物；炭酸カリウム、炭酸ナトリウムなどのアルカリ金属炭酸塩；炭酸水素カリウム、炭酸水素ナトリウムなどのアルカリ金属炭酸水素塩；アンモニア；尿素；メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミンなどの有機アミン類等のほか、酢酸塩類、リン酸塩類、硝酸塩類、亜硝酸塩類等を例示することができる。(D)成分としてはこれら塩基性化合物を単独でまたは2種以上を組合せて用いる。塩基性化合物としてはこれらの中

とができる。

しかるのち、このようにして得られた3元共重合体を塩基性化合物により中和処理して反応生成物を得る。この際の反応温度は20～150℃、反応時間は0.5～20時間に設定することが好ましい。

また共重合体中のマレイン酸またはその誘導体類に対し、上記塩基性化合物を0.5～2倍当量の割合、好ましくは0.8～1.2倍当量の割合で用いる。ここで0.5倍当量未満であると、水溶性が不十分で、かつpHが低過ぎ、一方2倍当量を超えるとpHが高くなりすぎるため不都合である。なお、この反応生成物を得る際に水を加えアルカリ水溶液とする。

次に本発明の第2は叙上の如き反応生成物に、さらに(E)成分としてアルキレングリコールを配合したものである。

ここでアルキレングリコールとしては炭素数2～8のものが好ましく、具体的にはエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレング

でも水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、アンモニアが好ましい。

上記共重合体と(D)塩基性化合物との反応生成物は例えば次のようにして製造することができる。すなわち、まず(A)成分としてイソブチレンを用いる場合は、イソブチレンを除く各共重合成分の所定量を反応容器中に仕込み、冷却するとともに充分に脱気する。ついで、所定量のイソブチレンを加え攪拌しながら共重合反応を行なわせる。このとき、反応温度は特に制限されないが、通常30～200℃、好ましくは、45～150℃、反応時間は0.5～30時間、好ましくは、1～10時間に設定する。この共重合反応においては、必要に応じて、アセトニトリル、ニトロメタン、ニトロエタン、メチルエチルケトン、アセトン、N、N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドなどの溶媒、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、クメンヒドロパーオキシド、第3級ブチルヒドロパーオキシド、ジタミルパーオキシド、アゾビスイソブチロニトリルなどの触媒を使用するこ

りこる、トリメチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ヘキサレングリコール、ブチレングリコールなどを例示することができる。

本発明の第2においては、前記反応生成物95～20重量%、好ましくは90～30重量%に対し、上記のアルキレングリコール5～80重量%、好ましくは10～70重量%を配合する。ここでアルキレングリコールの配合割合が5重量%未満であるとアルキレングリコール配合によるゲル化防止効果が十分とはいえない。一方、アルキレングリコールの配合割合が80重量%を超えると、耐摩耗性、耐食性を向上させる反応生成物の濃度が低くなるため好ましくない。

本発明においてはこのようにして得られた配合物を、水で500倍以下、好ましくは200倍以下に希釈して用いる。

なお、本発明においては必要によりアルカノールアミン、シクロヘキシルアミン等の防錆剤；脂肪酸等の油性剤；消泡剤などを適宜配合すること

ができる。

#### 〔発明の効果〕

本発明の含水潤滑剤は耐摩耗性にすぐれたものである。しかも本発明の含水潤滑剤は潤滑剤のpHが9～11と高く、耐腐食性にすぐれたものである。

さらに本発明の第2の含水潤滑剤はゲル化防止効果にすぐれたものであり、配管壁その他の潤滑部分に付着する等の問題がない。

したがって、本発明は油圧作動液、圧延・絞り等の金属加工液、熱処理液などとして、特に油圧作動液として有効に用いることができる。これは長期間循環使用しても、耐食性、耐摩耗性が維持されるからである。

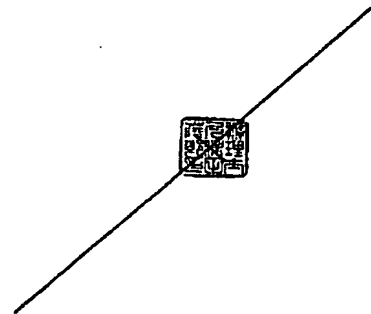
#### 〔実施例〕

次に本発明を実施例により説明するが、本発明の範囲を超えない限りこれに限定されるものではない。

#### 製造例1～2（3元共重合体の製造）

内容積1ℓのオートクレーブに、イソブチレ

ンを除く表示の成分を表示量仕込み、 $-10^{\circ}\text{C}$ に冷却するとともに、容器内を充分に脱気した。ついで、イソブチレンを表示量および溶媒としてアセトニトリル460cc、触媒として過酸化ベンゾイル0.6gを加え、400rpmで攪拌しながら $110^{\circ}\text{C}$ において2時間共重合反応を行なわせ、しかるのち生成物を水中に投入して共重合体を得た。得られた共重合体の数平均分子量、酸価（mgKOH/g）、ステレン量およびマレイン酸量をモル比で第1表に示した。



第 1 表

			製造例1	製造例2
共 重 合 体	共 重 合 比 (重 量 比)	(A) イソブチレン	1	1
		(B) ス テ レ ン	1.2	0.9
		(C) 無水マレイン酸	2.0	3.4
		数 平 均 分 子 量	76,000	71,000
		酸 価 (mgKOH/g)	540	709
	構 成 比 (モ ル 比)	(A) イソブチレン	1	1
		(B) ス テ レ ン	0.6	0.5
		(C) 無水マレイン酸	1.1	1.8

#### 実施例1

製造例1で得られたイソブチレン・ステレン・無水マレイン酸共重合体240g、水酸化カリウム120gおよび水640gを混合し、 $90^{\circ}\text{C}$ で6時間攪拌反応させて反応生成物1を得た。

この反応生成物1を第2表に示す割合で水によ

り希釈して含水潤滑剤を得、下記の方法により各種性能評価を行なった。結果を第2表に示す。

#### (1) 腐食試験

JIS K2241の5.4.8に示す「金属腐食試験方法」による

#### (2) シェル四球耐摩耗試験

ASTM D-4172に準拠、摩耗直径(mm)を示す。

条件……回転数：1800rpm

荷 重： 10kg

時 間： 30分間

#### (3) 水分蒸発試験

200mlのビーカーに試料を約50g採取し、ホットプレート上で加熱して、3～8時間放置後、試料が固化するかどうかを観察した。

#### 実施例2

反応生成物1にさらにプロピレングリコールを第2表に示す割合で加えたこと以外は、実施例1と同様にして含水潤滑剤を得、各種性能評価を行

なった。結果を第2表に示す。

#### 実施例3

製造例1で得られたイソブチレン・スチレン・無水マレイン酸共重合体234g、水酸化カリウム143gおよび水623gを90℃で6時間攪拌反応させて反応生成物Ⅰを得た。

この反応生成物Ⅰにプロピレングリコールを加え、さらに水で希釈して含水潤滑剤を得、以下実施例1と同様にして各種性能評価を行なった。結果を第2表に示す。

#### 実施例4

実施例1において、製造例1で得られた共重合体の代わりに製造例2で得られた共重合体を用いて反応生成物Ⅰを得た。この反応生成物Ⅰにプロピレングリコールを第2表に示す割合で加えたこと以外は実施例1と同様にして含水潤滑剤を得、各種性能評価を行なった。結果を第2表に示す。

#### 比較例1

実施例3において、イソブチレン・スチレン・無水マレイン酸共重合体の代わりに、エチレンオ

キサイドープロピレンオキサイド共重合体(重量平均分子量27,000)を用いたこと以外は実施例3と同様に行なった。結果を第2表に示す。

第 2 表

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1
配合割合 (重量%)	反応生成物Ⅰ	42 (15) *	42 (15) *	—	—	—
	反応生成物Ⅱ	—	—	40 (15) *	—	—
	反応生成物Ⅲ	—	—	—	42 (15) *	—
	エチレンオキサイドープロピレンオキサイド共重合体	—	—	—	—	15
	プロピレングリコール	—	40	40	40	40
	水	85	45	45	45	45
性能	pH	9.6	9.8	9.9	10.6	6.8
	腐食試験	銅(気相/液相)	変色なし/変色なし	変色なし/変色なし	変色なし/変色なし	変色/変色
		銅(気相/液相)	"/	"/	"/	"/
		アルミニウム(気相/液相)	"/	"/	"/	変色なし/変色なし
	シエル四球試験 [摩耗質量(mg)]	0.45	0.42	0.43	0.43	0.65
	水分蒸発試験	固化	液状	液状	液状	液状

\* : 括弧内の数値は塩基性化合物の実質含有量。

## 実施例5

実施例3で得られた反応生生物Ⅱとプロピレングリコールとの等量(重量)混合物を水で2倍に希釈した液を用い、JIS K 2526に準拠して冷却性能を評価した。結果を対照としての水を用いた場合の冷却性能とともに第1図に示す。

第1図より以下のことが判る。すなわち、300~250℃の温度範囲で急激に冷却するとマルテンサイト変態に起因する焼むらが原因で焼割れを生じ易いが、本発明品は水に比べ上述の温度範囲での温度低下傾向(冷却速度)が小さいので焼むらが少なく、焼割れを生じにくい特性にあることが判る。

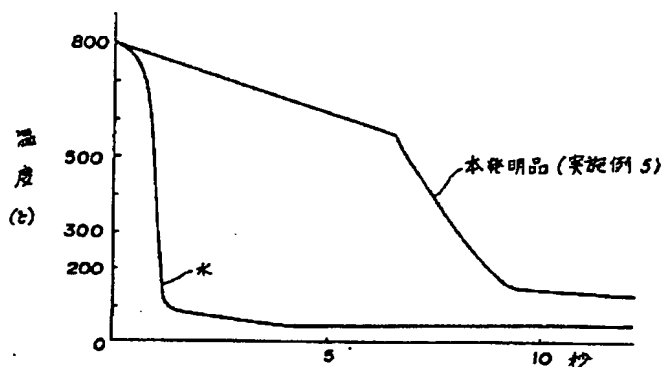
## 4. 図面の簡単な説明

第1図はJIS K 2526に準拠して行なった冷却試験の結果を示すグラフである。

特許出願人 出光興産株式会社  
代理人 弁理士 久保田 藤 郎



第1図



## 第1頁の続き

⑤Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

//(C 10 M 173/00  
109:02  
105:18)  
(C 10 M 109/02  
107:28  
103:06  
105:58  
105:68)  
C 10 N 10:02  
10:04  
20:04  
30:06  
30:12  
40:08  
40:20  
40:24

A-7921-4H

A-8217-4H  
Z-8217-4H